

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151904

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
G02F 1/361
// C08L 29:04

(21)Application number : 2000-125254

(71)Applicant : UNIV TOKYO

(22)Date of filing : 26.04.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKAYOSHI
MISAWA KAZUHIKO

(30)Priority

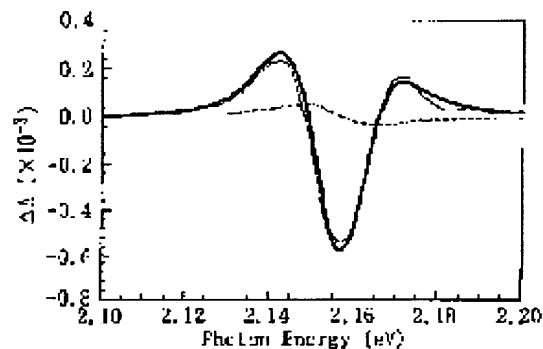
Priority number : 11263807 Priority date : 17.09.1999 Priority country : JP

(54) J ASSOCIATION ORIENTED DISPERSION FILM AND ITS PREPARATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a J association oriented dispersion film which has a large dipole and which can be suitably used as a non-linear optical element and its preparation method.

SOLUTION: A dispersion of a meso J association is prepared by dissolving a cyanin pigment and a polyvinyl alcohol in water. The meso J association dispersion is maintained at a predetermined temperature to maintain a high viscosity. The meso J association dispersion is then dropped onto a glass substrate and subjected to a rubbing treatment. This allows the cyanin pigment to associate and a J association oriented dispersion film comprising polarized, oriented J association to be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-151904
(P2001-151904A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 J 5/18	C E X	C 0 8 J 5/18	C E X 2 K 0 0 2
G 0 2 F 1/361		G 0 2 F 1/361	4 F 0 7 1
// C 0 8 L 29:04		C 0 8 L 29:04	

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-125254(P2000-125254)
(22)出願日 平成12年4月26日(2000.4.26)
(31)優先権主張番号 特願平11-263807
(32)優先日 平成11年9月17日(1999.9.17)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

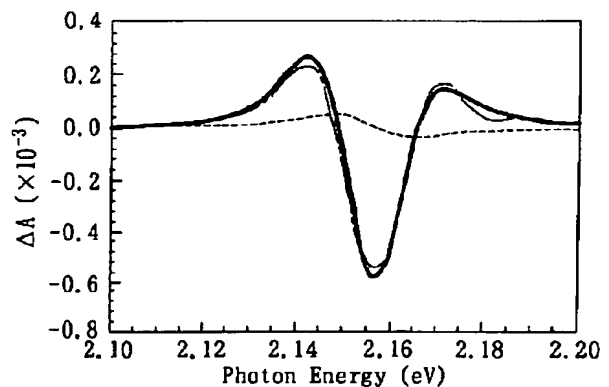
(71)出願人 391012327
東京大学長
東京都文京区本郷7丁目3番1号
(72)発明者 小林 孝嘉
東京都三鷹市中原4-33-1
(72)発明者 三沢 和彦
東京都葛飾区亀有1-13-6-504
(74)代理人 100059258
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)
Fターム(参考) 2K002 CA05 FA09 HA14 HA22
4F071 AA29 AC12 AE09 AH19 BB10
BC01

(54)【発明の名称】 J会合体配向分散膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 巨大な双極子を有し、非線型光学素子として好適に使用することのできるJ会合体配向分散膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 シアニン色素とポリビニルアルコールとを水に溶解してなるメゾJ会合体分散液を作製する。次いで、このメゾJ会合体分散液を所定の温度に保持することにより、高粘度に維持する。次いで、前記メゾJ会合体分散液をガラス基板上に滴下させた後、ラビング処理を施す。これによって、前記シアニン色素が会合するとともに、分極配向されてなるJ会合体から構成されるJ会合体配向分散膜を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 巨大静的多極子を有するメゾ J 会合体を、母材中に分極配向してなることを特徴とする、J 会合体配向分散膜。

【請求項 2】 前記 J 会合体配向分散膜中の、分極配向してなる J 会合体の大きさが、50～10000 分子数であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の J 会合体配向分散膜。

【請求項 3】 前記 J 会合体は、イオン性有機色素からなることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の J 会合体配向分散膜。

【請求項 4】 前記イオン性有機色素は、シアニン色素、ポリフィリン誘導体、及びスクエアリリウム誘導体から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 3 に記載の J 会合体配向分散膜。

【請求項 5】 前記母材は、高分子材料からなることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の J 会合体配向分散膜。

【請求項 6】 前記高分子材料は、ポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 5 に記載の J 会合体配向分散膜。

【請求項 7】 巨大静的多極子を有するメゾ J 会合体を含んでなる高粘度の溶液にラビング処理を施すことにより、母材中に前記メゾ J 会合体を分極配向させることを特徴とする、J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 8】 前記メゾ J 会合体と水溶性の高分子材料とを水に溶解させて高粘度のメゾ J 会合体分散液を作製し、このメゾ J 会合体分散液を基板上に滴下させた後、前記メゾ J 会合体分散液に対してラビング処理を施すことにより、前記高分子材料からなる母材中に前記メゾ J 会合体を分極配向させることを特徴とする、請求項 7 に記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 9】 前記 J 会合体配向分散膜中の、分極配向してなる J 会合体の大きさが、50～10000 分子数であることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 10】 前記 J 会合体は、イオン性有機色素であることを特徴とする、請求項 7～9 のいずれかに記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 11】 前記イオン性有機色素は、シアニン色素、ポリフィリン誘導体、及びスクエアリリウム誘導体から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 10 に記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 12】 前記母材は高分子材料からなることを特徴とする、請求項 7～11 のいずれかに記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【請求項 13】 前記高分子材料はポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 12 に記載の J 会合体配向分散膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 J 会合体配向分散膜及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、2 次又は 3 次などの非線型光学素子として好適に使用することが可能な J 会合体配向分散膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 巨大静的多極子を有するメゾ J 会合体は、それが数十分子数以上に会合するとともに一方向に分極配向されると、極めて巨大な双極子を有する J 会合体配向分散膜を得ることができる。そして、このような J 会合体配向分散膜が光学素子として使用された場合においては、その巨大な双極子に起因して大きな非線形性を示すため、第 2 高調波発生素子や光変調素子へ応用が期待されている。

【0003】 現在、前記のような J 会合体配向分散膜としては、ラングミュアープロジェクト膜 (LB 膜) からなるもののみが存在している。この場合、前記 J 会合体配向分散膜は、シアニン色素などの分子内に疎水基と親水基とを有する材料を水面上に浮かべ、並んだ一分子の厚さの膜を一層ずつ積み重ねて作製するという、いわゆるラングミュアープロジェクト法 (LB 法) によって製造される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、J 会合体配向分散膜を LB 法によって形成する場合、試料の不均一性、不安定性という問題がある。したがって、前記 J 会合体配向分散膜は、数分子層が積層した LB 膜からなるものしか得られず、実用に足る J 会合体配向分散膜を得ることができないのが現状であった。このため、現実には、第 2 高調波発生素子などの非線形光学素子として有用な J 会合体配向分散膜を得ることができないでいた。

【0005】 本発明は、巨大な双極子を有し、非線形光学素子として好適に使用することのできる J 会合体配向分散膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成すべく、本発明の J 会合体配向分散膜は、巨大静的多極子を有するメゾ J 会合体を、母材中に分極配向してなることを特徴とする。

【0007】 また、本発明の J 会合体配向分散膜の製造方法は、巨大静的多極子を有するメゾ J 会合体を含んでなる高粘度の溶液にラビング処理を施すことにより、母材中に前記メゾ J 会合体を分極配向させることを特徴とする。

【0008】 本発明者らは、数十分子以上に積層されとともに、これらが分極配向してなる J 会合体を有する J 会合体配向分散膜を得べく鋭意検討した。その結果、高粘度のメゾ J 会合体分散液を作製し、この試料に対してラビング処理を施すことにより、上記のような J

会合体配向分散膜が得られることを見出した。

【0009】すなわち、水溶性の高分子材料と J 会合体を構成するイオン性有機色素であるシアニン色素とを水に溶解させ、このシアニン色素が数十分子会合したメゾ J 会合体が分散してなるメゾ J 会合体分散液を作製する。次いで、この分散液を高粘度に保持した状態で、ガラス基板上に滴下するとともに別個のガラス基板で強く擦り付ける。すると、驚くべきことに、前記のような J 会合体配向分散膜が得られることを見出した。

【0010】このように、高粘度に保持されたメゾ J 会合体分散液にラビング処理を施すのみで、J 会合体が数十分子以上積層した J 会合体配向分散膜が得られるということは、従来の LB 法からは全く予想することができないものである。

【0011】図 1 は、10 kV/cm の大きさの電場を印加した場合における、本発明の J 会合体配向分散膜の配向方向における、電場変調スペクトル、並びに吸収スペクトルの 1 次及び 2 次微分形グラフの一例を示す図であり、図 2 は、上記 J 会合体配向分散膜を分極配向する前の状態において、すなわち、メゾ J 会合体分散液に対して 10 kV/cm の大きさの電場を印加した場合における、電場変調スペクトル、並びに吸収スペクトルの 1 次及び 2 次の微分形グラフの例を示す図である。

【0012】図中、実線が電場変調スペクトルを示し、点線が吸収スペクトルの 1 次微分形のグラフを示し、点鎖線が吸収スペクトルの 2 次微分形のグラフを示す。また、図 1 及び 2 に示す J 会合体配向分散膜は、ポリビニルアルコールからなる母材中に J 会合体としてシアニン色素を積層させて作製したものである。

【0013】図 1 及び 2 に示す電場変調スペクトルのグラフと吸収スペクトルの 2 次微分形のグラフとの比例係数を求めることにより、分極配向する以前の双極子の大きさが 0.27 デバイであるのに対し、分極配向した後の双極子の大きさが 8.8 デバイになっていることがわかる。すなわち、本発明により、巨大双極子を有する J 会合体配向分散膜が得られることが分かる。

【0014】また、図 1 及び 2 に示す電場変調スペクトルのグラフと吸収スペクトルの 1 次微分形のグラフとから、それぞれ比例係数を求め、分極配向前後における両者の比を求めることにより、本発明の J 会合体分散膜には、シアニン色素が約 60 分子会合していることが分かる。すなわち、約 60 分子のシアニン色素が分極配向することにより、J 会合体配向分散膜が前記のような巨大双極子を有することが分かる。

【0015】このように本発明の J 会合体配向分散膜は、その巨大な静的双極子変化及び分極率変化に起因して極めて大きな光学非線形性を示すことから、第 2 高調波発生素子などの 2 次あるいは非線形スイッチなどの 3 次の非線形光学素子として極めて有効である。

【0016】なお、「J 会合体」とは、数個〜数万個の

分子が会合した系を総称したものであり、1936 年に、E.E. Jelly という人物によって発見されたものである。また、本発明でいう「メゾ J 会合体」とは、前記分子が数個〜数十個会合した系を総称したものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。本発明の J 会合体配向分散膜は、メゾ J 会合体が分極配向してなることが必要である。そして、J 会合体配向分散膜中の分極配向してなる J 会合体の大きさが、50〜10000 分子数であることが好ましく、さらには、双極子の大きさに寄与する分子数が 1000〜10000 であることが好ましい。これによって、前記 J 会合体配向分散膜は、極めて大きな双極子を有するようになり、大きな光学非線形性を示す。

【0018】本発明の J 会合体配向分散膜における J 会合体は、分極配向されることにより巨大な双極子を有することができれば、その種類については特に限定されない。しかしながら、前記 J 会合体は、イオン性有機色素からなることが好ましい。イオン性有機色素は、それ自体が内部に巨大な多極子を有するため、これらが会合してなるメゾ J 会合体を分極配向して得た J 会合体は、極めて巨大な双極子を有する。したがって、極めて巨大な双極子を有する J 会合体配向分散膜を得ることができる。

【0019】この場合、イオン性有機色素としては、ポリフィリン置換体、シアニン色素置換体を有するものが好ましく用いることができる。ポリフィリン置換体はスルホン酸基及びカルボン酸基などのイオンになり易い基を有し、シアニン色素置換体はその共鳴構造によりイオンになり易い。したがって、これら置換体はイオン性有機色素の中でも特に巨大な多極子を有する。このため、これらのイオン性有機色素をからなる J 会合体配向分散膜も極めて巨大な双極子を有することができる。

【0020】具体的には、シアニン色素、ポリフィリン誘導体、スクエアリウム誘導体、及びフルグド誘導体などの有機色素を挙げることができる。中でも、以下に示す本発明の J 会合体配向分散膜の好ましい製造方法において、ラビング処理などの配向処理を行う際の温度制御を容易に行うことができるという観点から、シアニン色素、ポリフィリン誘導体、及びスクエアリウム誘導体から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0021】本発明の J 会合体配向分散膜を構成する母材の種類は特に限定されない。しかしながら、ポリビニルアルコール、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレングリコールなどの水溶性の高分子材料から構成することが好ましく、特にポリビニルアルコールが好ましい。これによって、以下に示すラビング処理法を用いた本発明の好ましい製造方法により、本発明の J 会合体配向分散膜を簡易に製造することができる。

10

20

30

40

50

【0022】本発明の J 会合体配向分散膜の製造方法は特に限定されるものではないが、メゾ J 会合体を効率よく分極配向させて巨大な双極子を有する J 会合体配向分散膜を得るべく、以下に示すようなラビング処理を用いて製造することが好ましい。

【0023】最初に母材となるべきポリビニルアルコールなどの高分子材料と、J 会合体を構成するシアニン色素などのイオン性有機色素などを溶媒中に完全に溶解させて、メゾ J 会合体分散液を作製する。次いで、このメゾ J 会合体分散液の温度を適宜に調節することにより、前記分散液を高粘度に保持する。次いで、前記高粘度の J 会合体分散液を所定の基板上に滴下し、ラビング処理を施すことによってメゾ J 会合体を分極配向させる。これによって、メゾ J 会合体が分極配向した J 会合体から構成される J 会合体配向分散膜を得ることができる。

【0024】以上のような方法によって、J 会合体配向分散膜を作製する場合、この J 会合体配向分散膜を構成する J 会合体の大きさは、メゾ J 会合体の大きさ、すなわち会合度によって決定される。そして、メゾ J 会合体の会合度は、上記溶液中のイオン性有機色素など J 会合体を構成する材料分子の濃度を調節することによって制御することができる。すなわち、メゾ J 会合体の会合度を増加させるためには、J 会合体を構成する材料分子の濃度を高くし、メゾ J 会合体の会合度を低下させるためには、J 会合体を構成する材料分子の濃度を低くする。

【0025】例えば、J 会合体を構成する材料分子として上記シアニン色素を用い、母材としてポリビニルアルコールを用いる場合は、これらを溶解してなる溶液中のシアニン色素濃度を $1 \text{ g/L} \sim 20 \text{ g/L}$ に設定することにより、シアニン色素が $50 \sim 10000$ 会合してなるメゾ J 会合体の分散液を得ることができる。そして、このメゾ J 会合体分散液にラビング処理を施すことにより、シアニン色素が $50 \sim 10000$ 分子会合するとともに、分極配向してなる J 会合体から構成される J 会合体配向分散膜を得ることができる。

【0026】メゾ J 会合体分散液を作製する際に使用する溶媒としては、J 会合体を構成する材料分子及び J 会合体配向分散膜の母材となる材料を溶解できるものであれば特に限定されない。しかしながら、J 会合体を構成する材料分子として水溶性の上記シアニン色素などを使用し、J 会合体配向分散膜の母材となる材料としてポリビニルアルコールなど水溶性高分子材料を使用することによって、前記溶媒として水を使用することができる。これにより、本製造方法における操作性が容易になる。

【0027】さらに、ラビング処理は、前記基板と同質の材料からなる板状の部材によって行うことが好ましい。これによって、J 会合体配向分散膜の厚さ方向において J 会合体が均一分極配向してなる分散膜を得ることができる。基板の種類は特に限定されず、ガラス基

板、石英基板、及びシリコン基板などを用いることができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例において本発明を具体的に説明する。

実施例

本実施例においては、ラビング処理による本発明の製造方法によって J 会合体配向分散膜を作製した。最初に、水 1 mL が入った容器中にポリビニルアルコール 200 mg を入れた。そして、前記容器を温度調節器の付いたヒータ上に載置して前記水を 100°C まで加熱するとともに、攪拌することによって前記ポリビニルアルコールを完全に溶解した。

【0029】次いで、このポリビニルアルコール水溶液中にシアニン色素 8 mg を入れた。そして、前記ヒータによって前記水溶液を 130°C まで加熱するとともに、攪拌して前記シアニン色素を完全に溶解させた。なお、水溶液中のシアニン色素の濃度は、 8 g/L であった。

【0030】次いで、このようにして作製した水溶液をガラス基板上に滴下し、前記溶液の温度を保持した状態において前記水溶液に対してラビング処理を施し、J 会合体分散膜を得た。なお、ラビング処理は、ガラス基板と同様の板状ガラスを用い、単一方向に一回擦り合わせるによって実施した。

【0031】得られた J 会合体分散膜の配向における電場変調スペクトル、並びに吸収スペクトルの 1 次及び 2 次微分形のグラフを調べ、図 1 に示すような結果を得た。また、ラビング処理を施す以前の J 会合体分散膜の電場変調スペクトル、並びに吸収スペクトルの 1 次及び 2 次微分形のグラフを図 1 同様に調べ、図 2 に示すような結果を得た。

【0032】図 1 及び 2 に示す電場変調スペクトルのグラフと吸収スペクトルの 2 次微分形のグラフとの比例係数を求めることにより、ラビング処理前における J 会合体分散膜の双極子の大きさは 0.27 デバイ程度であるのに対し、ラビング処理後における J 会合体分散膜の双極子の大きさは 88 デバイと極めて大きくなっていることが分かる。したがって、本実施例による J 会合体分散膜は、ラビング処理によってシアニン色素が分極配向した、巨大な双極子を有する J 会合体配向分散膜となっていることが分かる。

【0033】また、図 1 及び 2 に示す電場変調スペクトルのグラフと吸収スペクトルの 1 次微分形のグラフとからそれぞれ比例係数を求め、両者の比をとることによって、本発明の J 会合体配向分散膜はシアニン色素が約 60 分子会合していることが分かる。

【0034】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能であ

る。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば極めて簡易な方法によって、巨大な双極子を有するJ会合配向分散膜を得ることができる。このため、本発明によるJ会合配向分散膜は極めて大きな光学非線形性を示し、2次又は3次などの非線形の光学素子に対して好適に使用することができる。

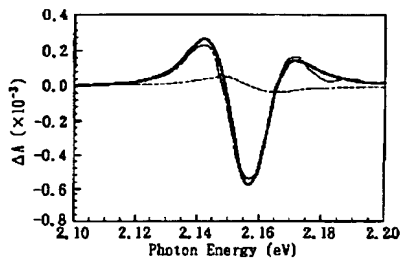
*

* 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のJ会合配向分散膜の一実施例における、電場変調スペクトルのグラフ、並びに吸収スペクトルの1次及び2次微分形のグラフを示す図である。

【図2】 分極配向前のJ会合分散膜の電場変調スペクトル、並びに吸収スペクトルの1次及び2次微分形のグラフの一例を示す図である。

【図1】



【図2】

